Messungen der spezifischen Wärme von Gasen bei höheren Temperaturen

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte
Dissertation

Vorgelegt von
Dipl.-Ing. Kurt von Lüde
aus Breslau.

Spezial-Druckerei für Dissertationen Dr. Hermann Eschenhagen, Ohlau in Schlesien

Referent: Prof. Dr. A. Eucken
Korreferent: Prof. Dr. Waetzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1926

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

I. Ziel und Umgrenzung der Arbeit 1
II. Grundlagen der Methode der vorliegenden Arbeit . . . 2
III. Experimentelle Ausführung
A. Die anfängliche Apparatur und Versuchsanordnung.
1. Der Kompressionsapparat 3
2. Die Temperaturmessung 6
B. Die Entwicklung der Methode.
1. Vorversuche 8
2. Praktische Erfahrungen bei der Temperaturmessung 9
3. Ergebnis der Versuche 11
C. Die endgültige Meßmethode 12
D. Ausführung einer Messung
1. Vorbereitung 17
2. Die eigentliche Messung 17
V. Messergebnisse 18
VI. Auswertung der Messergebnisse 21
VII. Allgemeine Betrachtungen über das Ergebnis der Arbeit 37
VIII. Zusammenfassung 39

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545807_0101

I. Ziel und Umgrenzung der Arbeit.

Der Temperaturanstieg der Molwärme zwei- und mehratomiger Gase über den von der klassischen kinetischen Theorie geforderten Wert findet seine Erklärung darin, daß die Atome bei höheren Temperaturen außer der Rotationsenergie und der Energie der fortschreitenden Bewegung noch Schwingungsenergie aufzunehmen vermögen. Nach der Energiequantentheorie geschieht dies nur in ganzen vielfachen eines zur Verfügung stehenden Mindestenergiequantums $\varepsilon_0 = h \cdot \nu_0$, wobei ν_0 die der betreffenden Substanz eigentümliche Eigenfrequenz der Schwingung und der Proportionalitätsfaktor h das universelle Planck'sche Wirkungsquantum bedeuten.

Der Beitrag C_s, den die Schwingungsenergie einer möglichen Schwingung zur Molwärme liefert, beträgt nach einer zuerst von Planck für die Intensität monochromatischer Strahlung, später von Einstein[1] für feste Körer und danach von Bjerrum[2] für Gase aufgestellten Formel:

$$C_s = R \frac{\left(\frac{h\varepsilon_0}{KT}\right)^2 e^{\frac{h\varepsilon_0}{KT}}}{\left(\frac{h\varepsilon_0}{KT} - 1\right)^2}$$

Bei den Gasen H_2O, CO_2, HCl, NH_3 ist diese Formel experimentell gut bestätigt worden. Abweichungen haben sich ergeben gegenüber den Messungen bei Luft und N_2.

Da aber als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist, daß die oben angegebene Formel allgemein für C_s gültig ist und da eine Erklärung der Abweichungen durch systematische experimentelle Fehler im Bereiche der Möglichkeit zu liegen scheint, ist eine Nachmessung der Molwärme der Gase bei den in Frage kommenden Temperaturen von etwa 0—1000° C von grundsätzlichem Wert.

Die vorliegende Arbeit ist unternommen worden, um auf diesem Wege einen Beitrag zur Aufklärung der Unstimmigkeit zu liefern. Sie stellt im wesentlichen die Ausarbeitung einer neuen Methode der C_v -Messung dar, bei der die bei schneller adiabatischer Kompression eintretende Volumen- und Temperaturänderung direkt gemessen wird.

[1]) Z. f. Elektrochemie 17, 731, 1911; 18, 101, 1912.
[1]) Z. f. Elektrochemie 17, 731, 1911; 18, 101, 1912.

Die bei der Temperaturmessung gewonnenen Erfahrungen sollten außerdem eine Antwort auf die Frage ergeben, ob es möglich ist, auch bei späteren Explosionsversuchen in einer Bombe eine direkte Temperaturmessung vorzunehmen.

II. Grundlagen der Methode der vorliegenden Arbeit.

Die der Kompressions-Methode an Grunde liegende Gleichung:

$$Cv \cdot dT + T\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v dv = O$$

führt, sofern man die Abweichungen vom idealen Gasgesetz vernachlässigt und daher $\left(\frac{\delta p}{\delta T}\right) = \frac{p}{T}$ und $p = \frac{RT}{v}$ setzt, zu der Gleichung:

$$\frac{Cv}{R}\frac{dT}{T} = -\frac{dv}{v} \quad \cdots (1)$$

Für größere Temperatur- bezw. Volumenänderung ist eine Jntegration der Gleichung (1) erforderlich. Es ergibt sich aus

$$\frac{Cv}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} = -\int_{V_1}^{V_2}\frac{dv}{V} \quad \text{für} \quad Cv = R\,\frac{\ln\frac{V_1}{V_2}}{\ln\frac{T_2}{T_1}} \quad \cdots (2)$$

wenn man das zu untersuchende Gas vom Zustand V_1, T_1 auf ein Volumen V_2 adiabatisch komprimiert, und wobei es die Temperatur T_2 annimmt. Bei der Integration ist ein konstanter Mittelwert von C_v angenommen, der mit der mittleren spez. Wärme zwischen T_1 und T_2 identisch ist.[1]

Je kleiner die Differenz zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ist, für die die Volumia V_1 und V_2 bekannt sind,

---

1) Die bei der Kompression zugeführte Arbeit $\int_{v_1}^{v_2} pdv$ dient nur zur Erhöhung der inneren Energie, d. h. Gültigkeit des idealen Gasgesetzes vorausgesetzt: $\int_{T_1}^{T_2}\left(\frac{du}{dT}\right)dT = \int_{T_1}^{T_2} Cv \cdot dT = \int_{v_1}^{v_2} pdv$. Da nach Integration von Gleichung (1) (aus welcher Gleichung 2 folgt) mit konstantem Cv: $Cv\int_{T_1}^{T_2} dT = \int_{v_1}^{v_2} pdv$, ergibt sich:

$$Cv = \frac{\int_{v_1}^{v_2} pdv}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} Cv\,dT}{T_2 - T_1} = Cv \text{ mittel.}$$

desto mehr nähert sich das Ergebnis für C_v der wahren Molwärme. Sofern man sich nicht mit der mittleren spezifischen Wärme zwischen der höchsten und der Anfangstemperatur begnügt, ist daher eine Messung von Zwischenwerten V, T erforderlich.

Damit die Kompression möglichst adiabatisch verläuft, muß die Volumenänderung sehr schnell vor sich gehen. Die Volumenmessung läßt sich hierbei relativ leicht unter Vermeidung träger Meßorgane — etwa durch zwangläufige Registierung — bewerkstelligen. Prinzipielle Schwierigkeiten bereitet nur die Messung der schnellen Temperaturänderung.

III. Experimentelle Ausführung.

A. Die anfängliche Apparatur und Versuchsanordnung.

1. Der Kompressionsapparat.[1]

Die schnelle Kompression des zu untersuchenden Gases geschah in der Weise, daß Preßluft im geeigneten Augenblick an einem Ende in einen Zylinder eingelassen wurde, in welchem sie einen Kolben bewegte unter gleichzeitiger Kompression des auf der anderen Seite dieses Kolbens eingeschlossenen Meßgases. Diese Anordnung hatte gegenüber einem Kurbelmechanismus zwar manche Nachteile (z. B. bezüglich Gleichmäßigkeit der Kolbenbewegung und Gleichheit des Kompressionsverhältnisses), dafür aber den insbesondere bei Spezialanfertigung wesentlichen Vorteil größerer Einfachheit.

Der Zylinder a des Kompressionsapparates besteht aus Rotguß und ist mit zwei verschieden großen achsialen Bohrungen versehen, in denen ein Stufenkolben b verschiebbar ist. An der Seite des größeren Durchmessers greift an diesen eine Kolbenstange c an, die durch eine Stopfbüchse nach außen geführt wird. An den Stellen 1, 2, 3 münden durch Hähne verschließbare Rohrleitungen in den Zylinder. Bei 2 und 3 wird

---

[1]) Der nach meinen Angaben hergestellte Kompressionsapparat ist von der Firma Hydrometer-A.G. Breslau gebaut; er wurde für die Versuche in liebenswürdigster Weise dem Physikalisch-Chemischen Institut Breslau geschenkt. An dieser Stelle sei obiger Firma, insbesondere Herrn Dir. Weiß für dessen freundliches Entgegenkommen nochmals herzlichst gedankt.

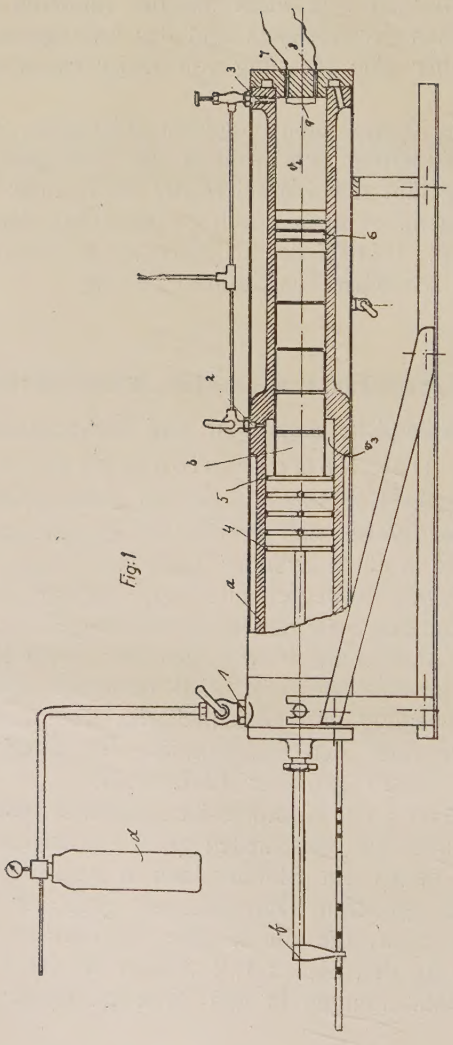


Fig.1

das zu messende Gas eingeleitet, bei 1 kann durch einen großen Hahn Druckluft aus einem Vorratsgefäß d eingelassen werden. Der Hahn 3 ist so ausgebildet, daß zur Verringerung der Oberfläche im Meßzylinder und damit der Wärmeverluste, der Ventilkegel seinen Sitz wenige Millimeter von der Zylinderbohrung entfernt findet, sodaß die unverschlossene Rohrleitung auf ein Minimum herabgedrückt wird. An beiden Enden ist der Zylinder durch Deckel gasdicht verschließbar, die mittels Schraubenbolzen und Mutter angezogen werden.

Der Stufenkolben besitzt bei 4 und 5 Ledermanschettendichtung und ist bei 6 an seinem schmäleren Ende auf eine Länge von ca. 5 cm genau eingepaßt und mit Dichtungsnuten versehen, die mit Lanolin und Werg ausgefüllt werden. Zwischen den Ledermanschetten sind ebenfalls einige Nuten eingedreht, in welchen die Kolbenwand an mehreren Stellen durchbohrt ist. Da die Kolbenstange hohl ist, stehen die Ringnuten zwischen den Ledermanschetten mit der Atmosphäre in Verbindung. Preßluft, die durch etwaige Undichtigkeiten an der Manschette 4 nach v_3 überströmen könnte, entweicht daher durch die Löcher in den Ringnuten und durch die Kolbenstange. Zur Erzielung eines geringen ungefähr 2,5 kg betragenden Gewichtes ist die Kolbenwand möglichst dünn gehalten und aus Aluminium gegossen. Die Abmessungen des Stufenkolbens sind so gewählt, daß das Meßgas bei der Kompression in dem Meßvolumen v_2 und dem Ringvolumen zwischen der größeren Zylinderbohrung und dem Stufenkolben im selben Verhältnis komprimiert wird. Es entsteht daher kein oder ein nur durch Undichtigkeiten bei der Manschette 5 und ungleiche Temperatursteigerung hervorgerufenes schwaches Druckgefälle an der Dichtungsfläche 6, welches kaum nennenswerte Gasverluste hervorrufen kann. Auf diese Weise sollte die Verwendung einer Manschettendichtung für das Meßgas vermieden werden, da hierdurch Undichtigkeiten und Unsicherheit in der Volumenbestimmung befürchtet wurden. Der maximale Hub des Stufenkolbens beträgt ca. 30 cm.

An dem Vorratsgefäß d befindet sich ein Manometer, das die zur Kompression aus einer Bombe eingeleitete Preßluft auf einen beliebigen Druck einzustellen gestattet.[1]

Parallel zur Zylinderachse war eine berußte Trommel angebracht, auf der eine an der Kolbenstange befestigte Nadel die Kolbenbewegung registrierte.

Der ca. 60 kg schwere Kompressionsapparat ist auf einem speziell in achsialer Richtung gut versteiften Eisengerüst montiert, um die während der Kompression entstehenden Beschleunigungskräfte aufzunehmen.

2. Temperaturmessung.

Zur Messung des Temperaturanstiegs befinden sich im Deckel des Meßzylinders zwei isolierte Stromdurchführungen 7 und 8, die zu einem dünnen Widerstandsmeßdraht 9 führen. Dieser Meßdraht bildet einen Ast einer Wheatstone'schen Brückenschaltung, in der ein Edelmann'sches Seitengalvanometer mit Registriervorrichtung als Nullinstrument verwendet wird. Aus dem Ausschlag des Galvanometers kann daher auf die Widerstandsänderung des Meßdrahtes und damit auf die Temperatur des Gases geschlossen werden. Bei vorliegender Methode liegen die Schwierigkeiten der Temperaturmessung darin, daß alle hierfür dienenden Meßorgane außerordentlich geringe Trägheit besitzen müssen. Für das Galvanometer bedeutet dies kleine Massenträgheit, d. h. möglichst leichte dünne Saite und für den Meßdraht gute Wärmeleitung und kleine Wärmekapazität, d. h. ebenfalls möglchist dünnen Draht von kleiner spezifischer Wärme. Die Galvonometersaite bestand aus ca. 4 μ starkem Platindraht, da eine — erheblich leichtere — Aluminiumsaite von der Firma Edelmann leider wegen der geringen Haltbarkeit zu der Zeit nicht mehr hergestellt wurde. Als Widerstandsdraht diente anfangs ein 4 μ Wollastondraht. Bei der Brückenschaltung Fig. 2 wurde für Elimination der Zuführungsdrähte Sorge getragen. Der Meßdraht konnte durch Umlegen einer Wippe a—b durch einen Stöpselwiderstand w ersetzt werden. Zur Dämpfung der Schwingungen des Galvanometerdrahtes liegt diesem ein Widerstand e parallel. Als Stromquelle dient eine Akkumulatorenzelle. Der Vorschaltwiderstand c wurde so groß gewählt, daß die im Meßdraht entstehende Stromwärme keine merkliche Temperaturerhöhung hervorrief.

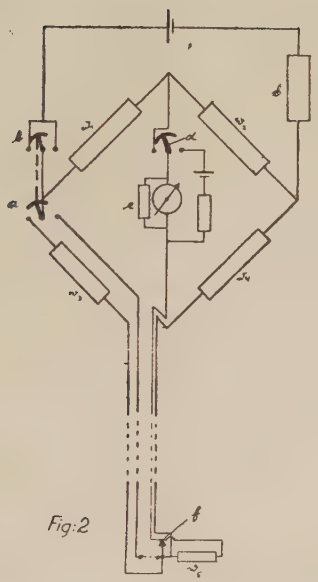


Fig. 2

Die Empfindlichkeit eines Saitengalvanometers ist u. a. abhängig von der Fadenspannung und der Stärke des magnetischen Feldes. Letzteres wurde durch einen starken Elektromagneten erzeugt und ließ sich mittels eines Amp.-Meters leicht constant halten. Es war bei dem anfangs verwendeten registrierenden Meßinstrument konstant, da dieses einen permanenten Stahlmagneten besaß.

Die Fadenspannung jedoch änderte sich oft und mußte daher vor jedem Versuch genau eingestellt werden. Zu diesem Zwecke wurde an die Seite eine bekannte stets gleiche Spannung durch Umlegen der Wippe d angelegt und die Fadenspannung so eingestellt, daß der am Okular beobachtete Ausschlag immer denselben Wert bekam.

Die Temperaturabhängigkeit des Meßdrahtwiderstandes wurde in üblicher Weise durch Widerstandsmessung bei 0°, 100°, der Temperatur des siedenden Naphthalins 217° und der

des siedenden Quecksilbers 356° bestimmt. Die erhaltenen Punkte der Temperaturwiderstandskurve lagen fast genau auf einer geraden Linie.

B. Entwickelung der Methode.

1. Vorversuche.

Aus den ersten Vorversuchen ergab sich, daß eine sehr rasche Kompression erforderlich war, um die Wärmeverluste in zulässigen Grenzen zu halten. Da die Gefahr vorlag, daß der Meßdraht der Temperaturveränderung nicht schnell genug folgte, erschien es ratsam, den Kolben in der Endstellung festzuhalten, um auf diese Weise eine extrapolierbare Temperatur-Abklingungskurve zu erhalten.

Auf Grund dieser Gesichtspunkte wurde die Apparatur in folgender Weise abgeändert:

Zur Erzielung größerer Kompressionsgeschwindigkeit wurde der Durchmesser der Preßluftleitung von 8½ auf 15 mm vergrößert und das vorher von Hand aus betätigte Ventil durch ein von der Preßluft selbst gesteuertes ersetzt. Die Konstruktion dieses Ventils ist in Fig. (3) ersichtlich.

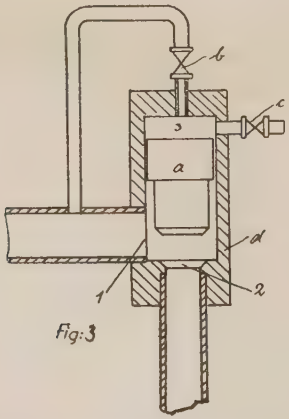


Fig. 3

In einem Stahlzylinder befindet sich ein Stufenkolben a, der durch sein Gewicht mit seiner Kegelfläche auf dem Ventil-Sitz

aufsitzt. Bei 1 mündet das vom Vorratsgefäß kommende, bei 2 das zum Preßluftzylinder führende Stahlrohr in den Zylinder d. Der Raum 3 kann mit dem Vorratsgefäß durch eine mit Ventil b verschließbare Rohrleitung und mit der Atmosphäre durch den Hahn c in Verbindung gebracht werden. Wird Preßluft in das Vorratsgefäß gegeben, so ist das Ventil b geöffnet, der Hahn c geschlossen. Der Kolben a wird dann durch die Preßluft fest auf den Ventilsitz gedrückt. Vor Beginn eines Versuches wird auch das Ventil b geschlossen. Wird jetzt der Hahn c geöffnet, so entweicht die Preßluft oberhalb des Stufenkolbens, welcher durch den Ueberdruck auf die Ringfläche von unten hochgeschleudert wird und plötzlich den ganzen Querschnitt der Rohrleitung frei gibt. Diese Anordnung hat sich sehr gut bewährt und ist bis zu den endgültigen Versuchen unverändert beibehalten worden.

Eine technische Schwierigkeit bot das Festhalten des Kolbens in der Endstellung. Um eine konstruktiv schwierige Sperrvorrichtung zu umgehen, wurde der Zylinder dort, wo die größere Bohrung an die kleinere anschließt an zwei einander gegenüberliegenden Stellen aufgeschnitten. Durch die Oeffnung wurde vor jedem Versuch ein Bleiring geschoben, der ca. 5 mm dick, 20 mm breit und so lang war, daß er sich konzentrisch um den Umfang des dünnen Kolbenteiles herumlegen ließ. Der Bleiring sollte bei der Messung durch den entgegenfliegenden Kolben gestaucht werden und hierbei dessen kinetische Energie in sich aufnehmen. Die Dichtigkeit zwischen Kolben und Meßzylinder wurde durch Verwendung einer mit Lanolin gefetteten Chromleder-Manschette erzielt, und hat entgegen der ängfänglichen Befürchtung allen Ansprüchen genügt.

2. Praktische Erfahrungen bei der Temperaturmessung.

Die Haltbarkeit des Meßdrahtes ließ bei den schnellen Kompressionsversuchen sehr zu wünschen übrig. Wenn es nötig ist, nach zwei bis drei Messungen einen neuen Draht zu verwenden, so sind infolge der jedesmal erforderlichen Aichung die Ergebnisse immer mit neuen Fehlerquellen behaftet. Ab-

gesehen hiervon bereitet das Einspannen, Abätzen und Aichen so dünner Drähte erhebliche Schwierigkeiten und Zeitverluste. Nach vielen verschiedenartigen Versuchen ist es geglückt, durch Wahl einer geeigneten Drahthaltevorrichtung bei Drahtlängen von ca. 15 mm auf einen Durchmesser von 2 μ herunterzugehen. Die Meßdrähte werden bei der Kompression sowohl durch die Gasströmungen als auch durch die Erschütterung des ganzen Apparates stark beansprucht. Einen Schutzmantel gegen die Strömungen einzubauen, verbietet sich bei Verwendung längerer zickzackförmig gespannter Drähte von selbst, bei kurzen Drahtstücken wurde vorübergehend ein Einbau vorgenommen. Eine einwandfreie Schutzvorrichtung wurde allerdings nicht erzielt, wohl aber ein bedeutend schnellerer Temperaturabfall d. h. entsprechend größere Wärmeverluste infolge der vergrößerten Oberfläche.

Zur Verhinderung zu starker Erschütterung wurde schließlich folgende Einspannmethode gewählt, die sich sehr gut bewährt hat und die endgültigen Messungen sämtlich mit einem Meßdraht von 13,5 mm Länge und 2 μ Durchmesser auszuführen gestattete.

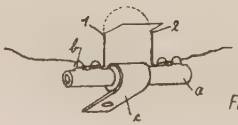


Fig. 4

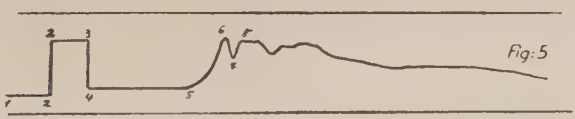
An einem Glasröhrchen (Fig. 4) von ca. 4 mm äußerem Durchmesser und ca. 30 mm Länge wurden in der Nähe der Enden je 2 Glaspickel b angeschmolzen. Um diese herum wurden die beiden kupfernen Zuführungsdrähte derart gelegt, daß deren beide Enden 1 und 2 gegeneinander in keiner Richtung verrutschen konnten. Um die Mitte des Glasröhrchens wurde ein die Erschütterungen dämpfendes Gummiröhrchen geschoben und um dieses ein Blechstreifen c geklemmt, der an seinem freien Ende an den Deckel des Meßzylinders angeschraubt wurde. An den Enden 1 und 2 ist der Meßdraht angelötet, der vor der Aetzung in der gestrichelten Weise ge-

bogen wurde. Die anderen Enden der Zuführungsdrähte wurden an die Stromdurchführungen im Zylinderdeckel angelötet.

Mit einer derartigen Haltevorrichtung ist ein bequemes Auswechseln, Abätzen und Aichen der Drähte möglich, ohne daß Gefahr besteht, diese dabei zu zerstören. Beim Abätzen wurde der halbkreisförmig aufgebogene Wollastondraht bis etwa 5 mm von den Lötstellen entfernt in die Aeztflüssigkeit (verdünnte Salpetersäure) getaucht. Die nicht abgeätzten Zuführungen wurden vorsichtig nach der Aetzung so weit auseinander gebogen, daß der dünne Platindraht schwach gespannt war, was sich leicht durch Anblasen feststellen ließ.

3. Ergebnis der Versuche.

Unter Beschränkung auf die Messung mittlerer spezifischer Wärmen wurde bei den folgenden Versuchen mit sehr rascher Kompression nur das Anfangs- und Endvolumen festgestellt; letzteres in bequemer Weise aus der Breite des gestauchten Bleiringes. Die auf dem Film erhaltenen Temperaturkurven hatten im Prinzip folgendes Aussehen: (Fig. 5)



Da es vorteilhaft war, zur Kontrolle der Fadenspannung und Feststellung der Nullage zwei Aichpunkte mit aufzunehmen, wurde an Stelle des Meßdrahtes erst ein bestimmter Ersatzwiderstand eingeschaltet, was dem Ausschlag 1 bis 2 entspricht, sodann wurde beim Umlegen der Wippe a—b (Fig. 2) der Meßstrom während eines kurzen Augenblickes ausgeschaltet, wobei das Galvanometer von 2—3 (Fig. 5) in die Nullage ging, um beim Eintauchen der Wippe erst von 4 ab den Widerstand des Meßdrahtes anzuzeigen. Bei 5 liegt der Beginn der Kompression. Die nun folgende Temperaturkurve zeigte bis auf den Anstieg und die immer in ähnlicher Weise wiederkehrende Schwingung 6, 7, 8 einen unregelmäßigen Verlauf.

Wie aus der Volumenkurve auf der berußten Trommel zu ersehen war, hatte der Kurventeil 6, 7, 8 seine Entstehungsursache in einem kurzen einmaligen Zurückschwingen des Kolbens nach dem Anprall. Diese Schwingung ließ sich auch durch Variation des Preßluftdruckes nicht vermeiden. Es wurde daher auf diese gebräuchliche Extrapolationsmethode verzichtet und folgender neuer Weg beschritten.

C. Die endgültige Meßmethode.

Der gleichmäßige Verlauf der Temperaturkurven beim ersten Hineingehen des Kolbens ließ erkennen, daß Störungen durch Konvektion während der Kompression noch nicht eingetreten waren. Man muß annehmen, daß nur das in der Nähe der Wandung befindliche Gas hierbei abgekühlt worden ist. Im Inneren, d. h. auch in der Nähe des Meßdrahtes sind eigentliche Wärmeverluste noch nicht eingetreten; trotzdem erreicht die Temperatur nicht die der spezifischen Wärme entsprechende Höhe, da das an den Wandungen abgekühlte Gas etwas dichter ist und somit die gesamte Drucksteigerung verringert wird. Est nachdem der Kolben, wie das bei den seitherigen Versuchen der Fall war, in der Endstellung stehen geblieben war, wirbelten die kälteren Gasteile ins Innere und riefen den ungleichmäßigen Abfall der Temperaturkurve hervor.

Unter Verzicht auf die Temperatur-Abfallkurve wurde nunmehr eine möglichst genaue Messung der zum höchsten Temperaturkurvenpunkt gehörigen Temperatur- und Volumenwerte erstrebt. Bei den Versuchen waren offenbar noch folgende Fehlerquellen zu berücksichtigen:

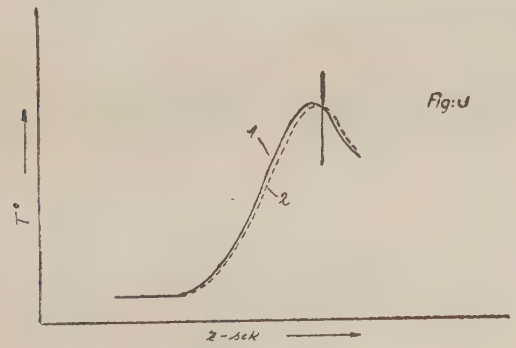
1. Die Eigenträgheit des Galvanometerfadens.
2. Das Zurückbleiben der Meßdrahttemperatur gegenüber der des Gases.
3. Die Wärmeverluste an die Wandung.

Die erste Fehlermöglichkeit wurde ausgeschaltet, indem die Kolbengeschwindigkeit so weit herabgemindert wurde, daß beim Galvanometerausschlag Eigenschwingungen nicht mehr auftraten. Begünstigend wirkte bei der langsameren Kompression, daß der Kolben nicht durch den Bleiring plötzlich ange-

halten, sondern bei den folgenden Versuchen durch den Gegendruck des komprimierten Meßgases elastisch zurückgeworfen wurde. Es bildet sich daher im Vergleich zu vorher ein viel breiteres Maximum der Temperaturkurve aus, auf das der Galvanometerfaden sich einspielen kann. Kontrollversuche wurden angestellt, indem bei sonst gleichen Versuchsbedingungen durch verschiedene Kompensation die Ausschläge verschiedene Beträge annahmen, ohne daß dadurch die Ergebnisse sich veränderten.

Systematische Fehler bei der Messung des Widerstandes bezw. der mittleren Temperatur des Meßdrahtes infolge der schnellen Kompression waren somit nicht zu befürchten.

Die nächste Frage war die, wie weit der Meßdraht die Temperatur des umgebenden Gases annahm. Hierbei mußte wegen des schnellen Temperaturanstieges in erster Linie das Nachhinken der Meßdrahttemperatur gegenüber der Gastemperatur berücksichtigt werden. Im Hinblick auf die Schwierigkeit, die Wärmeübertragung an den Meßdraht bei der Wirbelbewegung des Gases auch nur einigermaßen genau theoretisch zu erfassen, wurde von einer rechnerischen Ermittelung dieses Fehlers Abstand genommen und experimentell folgender Ausweg beschritten.



Wenn die Gastemperatur sich Kurve 1 (Fig. 6) entsprechend verändert, so wird der Meßdraht bei dem schnellen

Temperaturanstieg um einen gewissen Betrag hinter der Temperatur seiner Umgebung zurückbleiben, wie dies Kurve 2 veranschaulicht. Beim Sinken der Gastemperatur wird die Meßdrahttemperatur analog höher als diese sein. Die beiden Kurven müssen sich daher in einem Punkte schneiden und dieser liegt, wie ohne weiteres einleuchtet, dort, wo die Meßdrahttemperaturkurve bezw. die mit dieser korrespondierende Kurve des Galvanometerausschlages auf dem Filmstreifen ihr Maximum haben; denn in diesem Punkt wechselt die Temperaturdifferenz zwischen Gas und Draht das Vorzeichen. Das Kurvenmaximum auf dem Film gibt somit eine im gleichen Augenblick herrschende Gastemperatur an, bei der ein Fehler infolge zeitlichen Nachhinkens nicht auftritt. Es ist nun noch nötig, die zu dem Maximum der Temperaturkurve gehörige Kolbenstellung zu ermitteln.

Die zur photographischen Registrierung dienende Lichtquelle wurde daher durch einen in geeigneter Weise angebrachten Kontakt bei jeder Umdrehung der bereits oben erwähnten berußten zur Volumenregistrierung dienenden Trommel einen kurzen Augenblick verdunkelt, was sich als schmaler, heller Querstreifen auf dem Film erkennen ließ. Zu dem zwischen zwei solchen Streifen liegenden Filmstück gehört daher eine Umdrehung der Trommel, d. h., zu jedem Filmweg läßt sich der entsprechende Trommelweg bestimmen. Als Antriebskraft mit konstanter Drehzahl diente bei der Trommel das Uhrwerk eines Grammophons.

Ist der Filmweg a (Fig. 7) zwischen dem Beginn der Kompression und dem Maximum der Temperaturkurve bekannt,

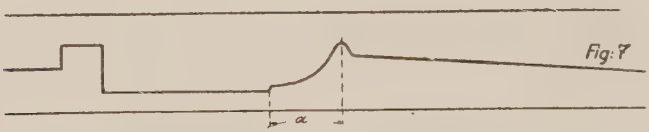
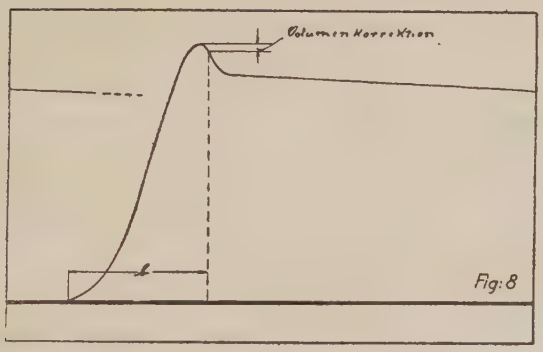


Fig. 7

so kann man daraus durch Abmessen des Trommelweges b (Fig. 8) vom Beginn der Kompression aus den Punkt der Volumenkurve ermitteln, der zu dem Maximum der registrierten Temperaturkurve gehört. Um den Kompressionsbeginn auf

dem Film genau feststellen zu können, ist ein Kontakt vorgesehen, der bei ganz herausgezogenem Kolben einen vor das Galvanometer gelegten Widerstand d (Fig. 2) kurz schließt und nach einer kleinen Kolbenbewegung von ca. 2 mm geöffnet wird. Dieser Zeitpunkt ist auf dem Film durch den Beginn der kleinen Schwingung bei 1 (Fig. 7) genau erkenntlich. Auf der Volumenkurve (Fig. 8) ergibt er sich als deren Schnittpunkt mit einem auf dem Trommelumfang angezeichneten



Markierungskreis, den der Registrierstift hervorruft, wenn man in der Kontaktöffnungsstellung die Trommel dreht.

Der Einfluß der Zuführungsdrähte auf die Meßdrahttemperatur konnte im Hinblick darauf, daß sich bei den Versuchen die Länge des Meßdrahtes zu dessen Durchmesser wie 13,4 zu 0,002 verhielt, nur ganz geringfügig sein. Von einer experimentellen Ausschaltung dieses Fehlers durch Verwendung eines zweiten kürzeren Meßdrahtes im Meßzylinder, der in bekannter Weise hinter dem Vergleichswiderstand der Brücke liegt, wurde daher mit Rücksicht auf die Komplizierung abgesehen. Der Vergleich zwischen Meßergebnissen mit einem kurzen Draht sollte eine Kontrolle für die Größe dieses Fehlers ergeben.

Schließlich war noch die Meßdrahttemperaturerniedrigung infolge der Ausstrahlung an die Zylinderwandung zu berücksichtigen, die sich durch experimentelle Bestimmung des Emis-

sionsvermögens der Meßdrahtoberfläche und der äußeren Wärmeleitfähigkeit — etwa durch elektrische Heizung in der Meßgasatmosphäre und Bestimmung der Temperaturerhöhung — ermitteln ließ.

Die Wärmeverluste des Meßgases an die Zylinderwandung werden eine Funktion der Dauer der Kompression sein und mit deren Verkleinerung abnehmen. Wenn unter sonst gleichen Versuchbedingungen die Kompressionsdauer verändert wird, so lassen sich durch Extrapolation der Ergebnisse auf die Zeit 0 die Wärmeverluste während der Kompression eliminieren. Es wurde daher eine Anordnung getroffen, die es ermöglicht, die Kompressionsdauer durch Befestigen eines ca. 12 kg schweren Gewichtes an der Kolbenstange um ca. 40% zu vergrößern. Zur Verringerung der Extrapolationsfehler ist es vorteilhaft, ein möglichst gleiches Volumenverhältnis bei zwei entsprechenden Versuchen mit schneller und langsamer Kompression zu erhalten, was durch genaue Einstellung des Preßluftdruckes im Vorratsgefäß ermöglicht wird.

Das Verhältnis der Kompressionszeiten läßt sich aus der Filmgeschwindigkeit bestimmen. Diese wurde bei jedem Versuch gemessen, indem durch ein Kontakt-Metronom ein Widerstand in bekannten Zeitabständen kurzgeschlossen wurde, der in dem Stromkreis der Lampe lag. Die Verringerung der Lichtstärke bei geöffnetem Kontakt war auf dem Film durch einen breiten etwas helleren Querstreifen erkenntlich.

Durch Umlegen der Wippe a—b (Fig. 2) kann der Meßdraht durch den Stöpselwiderstand w_3 ersetzt werden. Während des Umschaltens wird der Meßstrom, wie bereits früher erwähnt, gänzlich ausgeschaltet. Vermittels Wippe d kann die konstante Spannung eines Edison-Akkumulators an das Galvanometer gelegt und auf diese Weise die Fadenspannung desselben eingestellt werden. Durch Oeffnen des Kontaktes f wird der Vorschaltwiderstand w_5 vor das Galvanometer gelegt, wodurch sich der Kompressionsbeginn auf der Filmkurve kennzeichnet.

Um die Kompression möglichst rasch nach dem Umlegen der Wippe von einer Stelle aus einzuleiten, wurde der Hahn c (Fig. 3) durch eine Schnur mit der Wippe a—b derart ver-

bunden, daß durch einen Zug an derselben erst die Wippe umgelegt und dann der Hahn c geöffnet wird.

D. Ausführung einer Messung.

1. Vorbereitungen.

Der Vergleichswiderstand wurde bei jeder Messung — wie bereits früher besprochen — so gewählt, daß der Galvanometerfaden sich bei der zu erwartenden maximalen Temperaturerhöhung in der Nähe der Nullage, d. h. im Gebiet größter Empfindlichkeit befand. Die Fadenspannung wurde mittels des Edison-Akkumulators am Okular möglichst genau eingestellt und hierbei darauf geachtet, daß der Magnetstrom des Galvanometers die konstante Stärke von 4 Ampere besaß. Sodann wurde die Lampe ausgeschaltet, die Lichtklappe geöffnet und die Wippe d (Fig. 2) in den Meßstrom gelegt. Das Einfüllen des Gases in den Meßzylinder wurde durch mehrmaliges Durchspülen bewerkstelligt, wobei der Kolben jedes Mal bis auf ca. 30 mm an den Zylinderdeckel herangeführt wurde. Nach einmaligem Ansaugen beträgt dann der Bruchteil Luft im Zylinder bei einer maximalen Zylinderlänge von 260 mm: 30/260, bei 4 maligem Ansaugen : $(30/260)^4 = 0{,}00017$, d. h. es befinden sich 0,17 pro mille Luft im Zylinder, ein Fehler, der praktisch unwesentlich ist. Nach Oeffnen des Hahnes b (Fig. 3) und Schließen desHahnes c wurde in das Vorratsgefäß Preßluft gelassen und dessen Druck am Manometer auf einen bestimmten Wert, meist 6 Atmosphären, eingestellt. Hierauf wurde das Ventil b geschlossen, die Film- und die Volumenregistriertrommel in Bewegung gesetzt und das Kontaktmetronom angestoßen.

2. Die eigentliche Messung.

Nach diesen Vorbereitungen kann der Versuch ausgeführt werden. Bei einer bestimmten an der Antriebswelle markierten Filmtrommelstellung wird mit der Hand der Lichtstrom der Galvanometerlampe eingeschaltet, gleich darauf mit der anderen Hand an der die Wippe und das Ventil b nacheinander betätigenden Schnur gezogen und nach Ablauf einer Filmtrommel-Umdrehung das Licht wieder ausgeschaltet. Auf diese

Weise können nach einiger Uebung sämtliche erforderlichen Handgriffe während einer Trommelumdrehung, d. h. in nicht ganz 1 Sekunde von einem Experimentator ausgeführt werden. Nach Schließen der Lichtklappe wird die Fadenspannung des Galvanometers noch einmal kontrolliert, um eine eventuelle Veränderung bei der Auswertung der Versuche zu berücksichtigen.

Eine zweite Messung wird in gleicher Weise mit verändertem Kolbengewicht angestellt. Hierbei ist darauf zu achten, daß, um ein möglichst gleiches Kompressionsverhältnis zu erzielen, der Druck im Vorratsgefäß sich auf derselben Höhe wie vorher befindet. Ein schneller und ein langsamer Schluß ergeben zusammen einen Wert für die spezifische Wärme.

V. Meßergebnisse.

Die Ausschläge auf dem Filmstreifen wurden von der oberen Kante des geschwärzten Mittelstreifens aus gemessen. Da dessen Breite durch die der Lichtklappe bestimmt wird, fallen etwaige Fehler durch Schiefliegen des Filmes oder achsiales Schlagen der Filmtrommel heraus. Gemessen wurde von der oberen Kurvenkante aus mit Hilfe einer Lupe und eines Maßstabes mit $^1/_2$ mm-Teilung, wobei sich $^1/_{10}$ mm mit Sicherheit abschätzen ließen. Eine genauere Methode durch optische Vergrößerung oder mikroskopische Ablesung war wegen des relativ unscharfen Kurvenrandes nicht erreichbar. Die Dauer der Kompression ergab sich bei schwerem Kolben im Durchschnitt zu 0,09 sec. bei leichtem zu 0,05 sec. Die zu dem Kurvenmaximum auf dem Film gehörige Kolbenstellung stimmte bei den langsamen Kompressionsversuchen praktisch mit dem Maximum der Volumenkurve überein. Bei Versuchen mit leichtem Kolben ergaben sich bei Luft Korrektionen gegenüber dem Maximum von z. B. 3 mm bei einem Kompressionsverhältnis von 8 : 1 und $^1/_2$ mm bei einem solchen von 7 : 1. Da eine Messung der zeitlichen Lage des Maximums auf dem Film nur auf ca. 0,2 mm genau angenommen werden konnte, so war dieser Volumenkorrektur nur ein qualitativer Wert beizumessen. Mit Verringerung des Kompressionsverhältnisses wird das Maximum der Volumenkurve breiter und der Temperaturanstieg weniger steil. Sofern daher die Kompression nicht über

6 : 1 getrieben wird, fallen auch bei den schnellen Kompressionsversuchen die Temperatur- und Volumenkurvenmaxima so nahe zusammen, d. h. das Nachhinken der Meßdrahttemperatur gegenüber der des Gases ist so gering, daß praktisch auf eine Volumenkorrektion verzichtet werden kann. Das Volumenverhältnis wurde daher bei den endgültigen Messungen höchstens bis zu dieser Grenze getrieben.

Die Einzelablesungen bei den Versuchen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Es sind hierbei nur solche Versuche aufgeführt, bei denen das Auftreten experimenteller Fehler nicht angenommen werden kann. Die Kompliziertheit der Versuche und der Umstand, daß die Apparatur oft umgeändert werden mußte und in mancher Hinsicht bei Neuanfertigung mehrere kleine die Genauigkeit der Messungen erhöhende Verbesserungen hätte erfahren können, bedingten eine recht kritische Auswahl.

Unter V_2 ist in der Tabelle die Länge des Zylinder-Volumens in mm ausgedrückt, die an der berußten Trommel abgelesen wurde für die Stelle stärkster Kompression. Dann folgt der Abstand des Maximums der Temperaturkurve von der Nullage des Galvanometerfadens, ausgedrückt in Skalenteilen des Okular-Mikrometers der Registriervorrichtung. Spalte 5 enthält die aus dem Maximum des Galvanometerausschlages mit Hilfe der entsprechenden Aichkurve ermittelte Endtemperatur. In der Kolonne 7 ist die Länge der Strecke a Fig. 7 angegeben und in Spalte 8 der Abstand der von dem Kontakt-Metronom hervorgerufenen Zeitmarken. Die letzten 4 Messungen mit Luft sind zur Ermittelung der Temperaturerniedrigung an den Enden des Meßdrahtes mit einem kurzen Draht ausgeführt.

Die angeführten Meßergebnisse beziehen sich auf Versuche, die mit verschiedenen Gasen zur Beibehaltung gleicher Versuchsbedingungen in einer endgültigen Versuchsreihe hintereinander ausgeführt wurden. (Ausgenommen die Versuche Nr. 26—29.) Sie dienten in erster Linie zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methode. Ergebnisse für einzelne Gase bedürfen zu ihrer Sicherstellung noch der Ausführung mehrerer Kontrollmessungen. Dies gilt insbesondere für die Gase SO_2 und NH_3, mit denen — bei SO_2 zur Vermeidung eventueller Störungen in der Apparatur — nur wenig Messungen ausgeführt wurden.

Tabelle 1.

1. Nr.	2. gem. Gas	3. V_2	4. Skal.	5. t_2 °C	6. t_1 °C	7 a	8. l
1	H_2	48,2	10,8	279	20	13,2	121
2	„	46,5	8,4	285	„	16,3	147
3	„	45,4	9,0	293	21	16,7	158
4	„	51,9	17,2	266	21	16,5	159
5	„	48,5	15,0	270	20	24,6	135
6	„	50,6	26,3	246	„	25,8	134
7	O_2	53,6	22,0	261	19	13,5	122
8	„	52,9	20,7	259	„	13,3	118
9	„	44,6	6,7	286	„	26,3	138
10	„	51,4	20,1	261	„	28,6	148
11	N_2	59,3	26,8	245	20	14,8	128
12	„	56,7	24,0	253	„	14,2	125
13	„	50,7	17,4	267	„	26,0	135
14	„	60,7	27,6	232	„	23,2	115
15	SO_2	54,3	43,0	143	18	15,2	122
16	„	57,1	45,2	134	„	25,5	122
17	NH_3	62,1	37,2	147	19	14,6	117
18	„	49,2	29,0	172	„	13,4	117
19	„	53,3	36,4	156	„	25,7	122
20	„	49,8	31,2	167	„	24,2	120
21	CO_2	63,5	36,9	151	20	14,2	124
22	„	60,8	34,6	158	„	14,2	125
23	„	45,9	23,7	187	„	13,5	118
24	„	60,8	36,7	152	„	25,5	125
25	„	56,9	33,5	162	„	20,2	118
26	„	42,1	32,8	189	19	24,3	142
27	„	32,6	19,5	219	„	26,0	142
28	„	50,4	35,3	178	„	13,9	149
29	„	36,2	22,0	214	„	13,8	130
30	Ar	96,2	36,6	271	19	15,0	133
31	„	69,8	1,8	369	19	13,6	133
32	„	90,9	33,0	287	„	14,3	134
33	„	100,0	39,6	257	„	15,0	133
34	„	74,1	9,3	353	„	24,5	122
35	„	75,8	13,4	343	„	23,5	120

1. Nr.	2. gem. Gas	3 V_2	4 Skal.	5. t_2 °C	6. t_1 °C	7. a	8. l
36	Luft	57,4	11,6	243	20	12,0	112
37	„	79,6	33,0	186	„	14,0	118
38	„	56,8	27,5	242	19	15,6	134
39	„	54,5	22,6	555	„	14,5	127
40	„	59,8	15,3	220	21	25,5	127
41	„	59,3	19,7	231	20	25,0	115
42	„	68,4	27,3	204	„	25 5	115
43	N_2O	68,1	14.9	141	„	15,5	127
44	„	74,6	21,1	130	„	16,5	127
45	„	79,0	25,0	122	„	27,6	111
46	„	69,0	18,6	134	„	27,5	111
47	„	75,8	22,2	127	„	21,0	90
48	Luft	66,5	17,8	218	„	10,9	90
49	„	72,7	29,5	195	„	9 5	90
50	„	51,0	—1,2	249	„	19,5	93
51	„	79,1	35,0	178	„	21,5	93

VI. Auswertung der Versuche.

Aus einem schnellen und einem langsamen Kompressionsversuch ergeben sich je zwei entsprechende Werte für Endtemperatur und Volumen, die im allgemeinen alle von einander verschieden sein werden. Diese lassen sich zur Extrapolation auf die Kompressionszeit 0 in verschiedener Weise kombinieren; man kann nämlich entweder bei Annahme gleicher Endtemperatur die Volumina oder bei gleichen Endvolumina die Temperaturen oder schließlich Temperatur und Volumen in geeigneter Weise auf die Zeit 0 extrapolieren.

Am anschaulichsten und rechnerisch bequem ist die Extrapolation, wenn man von gleichen Endvolumina ausgeht und die bei verschieden langdauernden Kompressionen erhaltenen Temperatursteigerungen auf die Kompressionszeit 0 extrapoliert. Im allgemeinen ist eine Umrechnung der Temperaturwerte eines schnellen und eines langsamen Versuches auf ein gemeinsames Volumen erforderlich. Jst V_1, T_1 das eine Wertepaar,

V_2, T_2 das andere und sind für beide Versuche die Anfangsbedingungen gleich V_0, T_0, so ergibt sich die Temperatur T_{1x} des einen Versuches beim Endvolumen V_2 des anderen aus den Beziehungen:

$$\left(\frac{V_1}{V_0}\right)^{\frac{R}{C_v}} = \frac{T_1}{T_0} \qquad \left(\frac{V_2}{V_0}\right)^{\frac{R}{C_v}} = \frac{T_{1x}}{T_0}$$

$$\frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_0} = \ln \frac{T_1}{T_0} \qquad \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_2}{V_0} = \ln \frac{T_{1x}}{T_0}$$

$$\ln \frac{T_{1x}}{T_0} = \ln \frac{T_1}{T_0} \frac{\ln \frac{V_2}{V_0}}{\ln \frac{V_1}{V_0}}$$

Die Umrechnung auf ein gemeinsames Endvolumen wurde im allgemeinen nicht nur für einen schnellen und einen langsamen Versuch, sondern für alle in Frage kommenden, d. h. nicht zu weit auseinander liegenden V, T-Werte, ausgeführt. Hierbei wurde ein Bezugsvolumen gewählt, das annähernd einen Mittelwert der übrigen Volumenwerte darstellte, um eine einseitige Beeinflussung der Ergebnisse zu verhindern. Aus den bei schnellen und langsamen Versuchen sich ergebenden T_x-Werten, die im allgemeinen gut zusammen lagen, wurde je das Mittel bestimmt. Dies bedeutet nichts anderes, als daß die Mittelung der Einzelmessungen nicht erst bei den Endergebnissen, sondern schon vor der Extrapolation geschah.

Die sich ergebende Endtemperatur bedarf noch einer Korrektion infolge der Wärmeverluste an den Enden des Meßdrahtes und infolge der Ausstrahlung.

Aus den mit 13,4 mm langem Meßdraht ausgeführten Luftmessungen Nr. 36—42 (Tab. 1) ergab sich durch Vergleich mit den Versuchen Nr. 48—51, bei denen der Draht nur 7,5 mm lang war, daß durch die Verkürzung des Meßdrahtes die gemessene Endtemperatur im Mittel um ca. 4° erniedrigt wurde. Denkt man sich den Einfluß des Temperaturabfalls auf die Widerstandsänderung entstanden durch ein kurzes auf der Temperatur der Zuleitungsdrähte gebliebenes Stück l_e des Meßdrahtes, so wird dieses im stationären Zustand, der bei der

sehr geringen Wärmekapazität für das Maximum der Temperaturkurve wohl angenommen werden darf, bei beiden Drähten l_1 und l_2 bei jeder Temperaturerhöhung gleich groß sein. Die Widerstandsänderung bezw. gemessene Temperaturerhöhung verhält sich somit in beiden Fällen zur wahren Temperaturerhöhung wie der um l_e verkürzte Meßdraht zu seiner ganzen Länge, d. h.

$$\frac{T_1}{T_w} = \frac{l_1 - l_e}{l_1} \qquad \frac{T_2}{T_w} = \frac{l_2 - l_1}{l_2}$$

oder: $l_e = \frac{l_1 l_2 (T_1 - T_2)}{l_1 T_1 - l_2 T_2} = \sim \frac{13{,}4 \cdot 4{,}5 \cdot 4}{238(19{,}4 - 4{,}5)} = 0.114$ m/m

Die gemessenen Werte sind daher bei der Drahtlänge 13,4 mm im Verhältnis:

$$\frac{T_w}{T_x} = \frac{1}{1 - \frac{l_e}{l_1}} = \frac{1}{1 - \frac{0{,}114}{13{,}4}} = 1{,}0094$$

d. h. um 0,94% zu vergrößern.

Zur Beurteilung der durch die Strahlung hervorgerufenen Temperaturerniedrigung des Drahtes war eine Bestimmung des Emissionsvermögens der Meßdrahtoberfläche erforderlich. Dies geschah in bekannter Weise, indem die Temperaturerhöhung gemessen wurde, die der Draht im Vakuum bei einer bekannten elektrischen Heizung erfuhr. Es ergab sich ein Emissionskoeffizient $e_s = 0{,}332$.

Dieselben Versuche wurden in Luft unter Atmosphärendruck angestellt; die zwischen Gas und Meßdraht pro 1° Temperaturdifferenz und pro cm² Oberfläche ausgetauschte Wärmemenge A ergibt sich dann aus der Formel:

$$\frac{i^2 w}{O} = A (T_x - T_o) + e_s \cdot \alpha \ (T_x{}^4 - T_o{}^4)$$

wo: $\frac{i^2 w}{O}$ die elektrische „Belastung", d. h. die pro Oberflächeneinheit zugeführte elektrische Energie,

T_x die Temperatur des Drahtes,

T_o die Temperatur des Gases und der Wandung,

$\alpha = 5{,}7 \cdot 10^{-12}$ die Konstante des Stefan-Boltzmann'schen Strahlungsgesetzes in Watt /sec cm² °C⁴

bedeuten. Es ergab sich: $A = 0{,}095$ Watt /sec cm² °C.

Mit Hilfe der Werte von λ und e_s ließ sich nunmehr für eine bestimmte Gastemperatur T_g und eine Zylinderwandtemperatur T_o die Konvergenztemperatur T_x des Meßdrahtes aus der Bedingung feststellen, daß im stationären Zustand die vom Gas an den Draht durch Leitung zugeführte Wärmemenge gleich der von diesem an die Wand ausgestrahlten sein muß:

$$\lambda (T_g - T_x) = e_s \alpha (T_x^4 - T_o^4)$$

Der Betrag $T_g - T_x$, um den die Mittelwerte der gemessenen Endtemperaturen infolge der Ausstrahlung zu erhöhen sind, ergab sich für Luft bei einer Maximaltemperatur von 250° C und einer Zylindertemperatur von 20° C zu 0,678°. Dieser Wert ist sicherlich zu hoch, da der Wärmeübergang zwischen Gas und Draht bei der Wirbelbewegung im Zylinder größer ist, als bei den bei ruhender Luft angestellten Versuchen zur Bestimmung von λ. Die Strahlungskorrektion liegt innerhalb der Versuchsfehler und wurde ganz vernachlässigt bei H_2 wegen der rund 5 mal größeren Wärmeleitfähigkeit und bei Endtemperaturen unter 175° C, ferner a priori bei den Gasen mit großem Absorptionsvermögen.

Die Gesamtkorrektion infolge der Strahlung und der Abkühlung des Meßdrahtes an den Stromzuführungen wurde bei der Auswertung der Ergebnisse der Einfachheit halber erst an der extrapolierten Endtemperatur vorgenommen.

Unter der Annahme, daß die Wärmeverluste an die Wandung der Kompressionszeit proportional sind, wäre eine lineare Extrapolation dem Verhältnis der Kompressionszeiten entsprechend vorzunehmen. Da jedoch anzunehmen war, daß der Wärmeübergang in diesem Falle außer vom der Kompressionszeit auch von der Strömungsgeschwindigkeit des durch den Kolben in Bewegung versetzten Meßgases abhängig ist, mußte die Verschiedenheit der Kolbengeschwindigkeit berücksichtigt werden.

Nusselt[1] hat auf Grund eigener Messungen und der Ergebnisse von Clerk[2] auf empirischem Wege festgestellt, daß der Wärmeübergang durch Leitung zwischen Gas und Wand in dem

---

[1]) Forschungsarb. a. d. Geb. d. Ingenieurw. 264, 1923.

[2]) Proc. Roy. Soc. A. 77, 1906, S. 500.

Zylinder einer Verbrennungsmaschine linear mit der Kolbengeschwindigkeit wächst und zwar nach der Formel:

$$Q \equiv Q_0 (1 + 1{,}24c)$$

in der Q die bei der mittleren Kolbengeschwindigkeit c $^{m}/_{sek}$ und Q_0 die bei der Geschwindigkeit 0 überfließende Wärmemenge bedeutet.

Bei den vorliegenden Messungen betrug die mittlere Kolbengeschwindigkeit durchschnittlich 4,1 und 2,5 m/sec. Dies würde eine Vergrößerung der Wärmeverluste infolge der Geschwindigkeitserhöhung des Kolbens bei der schnelleren Kompression gegenüber der langsameren im Verhältnis: $\frac{1 + 1{,}24 \cdot 4{,}1}{1 + 1{,}24 \cdot 2{,}5} = 1{,}49$ bedeuten. Da die Verkürzung der Kompressionsdauer andererseits die Wärmeabgabe durchschnittlich im Verhältnis $\frac{2{,}5}{4{,}1}$ verkleinert, so müßten die Wärme- bezw. Temperaturverluste zwischen schneller und langsamer Kompression sich ungefähr wie: $1{,}49 \cdot \frac{2{,}5}{4{,}1} = \frac{1}{1{,}1}$ verhalten. Extrapoliert man die Meßergebnisse auf Grund dieser Annahme, so bedeutet dies, daß die Endtemperatur des schnellen Versuches um die 10fache Temperaturdifferenz zwischen den sich bei schnellem und langsamem Versuch ergebenden Endtemperaturen erhöht werden muß, um die richtige Temperatur zu erhalten. Dies führte jedoch durchweg auf zu hohe Endtemperaturen, bezw. zu kleine spezifische Wärmen. Man muß daher annehmen, daß bei den vorliegenden Versuchsbedingungen die Wärmeabgabe infolge der Vergrößerung der Kolbengeschwindigkeit nicht in dem Maße wächst, wie dies die Nusselt'sche Formel angibt. Dies wird auch wahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß die Nusselt'schen Ergebnisse für ununterbrochenes Kolbenspiel gelten, bei welchem die Gase bei jeder Kolbenstellung in Wirbelbewegung sind, während bei den Kompressionsversuchen das Gas anfangs völlig in Ruhe war; für den ersten Teil der Kolbenbewegung ist daher ein kleinerer Einfluß der Kolbengeschwindigkeit auf die Wärmeabgabe zu erwarten.

Versuche mit Argon wurden herangezogen, um diesen Einfluß zahlenmäßig zu erfassen. Da die Molwärme des Argons

temperaturunabhängig ist, konnte aus dem Volumenverhältnis die theoretische adiabatische Temperaturerhöhung berechnet werden. Standen bei den Argonmessungen die hiermit bekannten Temperaturverluste bei schneller und bei langsamer Kompression im Verhältnis a : b bei einem Kompressionszeitverhältnis c : d, so erhöhte die Kolbengeschwindigkeits-Vergrößerung daher die Temperaturverluste im Verhältnis: $\alpha = \frac{a}{b} \cdot \frac{d}{c}$

Auf Grund der Versuche Nr. 30—35 (Tab. 1) ergab sich $\alpha = \frac{19{,}5}{50{,}0} \cdot \frac{882}{499} = 1{,}15$ gegenüber 1,49 nach der Nusselt'schen Formel.

Unter der Annahme linearer Abhängigkeit berechnet sich damit der Geschwindigkeitskoeffizient der Wärmeabgabe aus: $\alpha = \frac{1 + x \cdot c_1}{1 + x \cdot c_2}$ zu: $x = 0{,}105$.

Mit Hilfe dieses x-Wertes läßt sich, wie oben angegeben, auch für jedes andere Geschwindigkeitsverhältnis die Extrapolation durchführen. Man erhält wieder das Verhältnis der Temperaturverluste, welches in Verbindung mit der Differenz der Temperaturverluste die wahre Temperatur bestimmt.

Da die Kompressionszeiten bei den schnellen und langsamen Versuchen sich jeweils nur wenig von einander unterschieden, wurde auch hier eine Mittelung vorgenommen und diese unter Vernachlässigung geringfügiger Ungenauigkeiten als für die mittleren V, T-Werte gültig angenommen. Aus der mittleren Kompressionszeit und dem Mittelwert der einzelnen Kolbenwege ergab sich dann die mittlere Kolbengeschwindigkeit.

Aus den durch die Extrapolation erhaltenen und mit den Korrektionen infolge Ausstrahlung und Wärmeabgabe an die Zuführungsdrähte versehenen Werten der Endtemperatur wurde C_v aus der allerdings nur für ideale Gase gültigen Gleichung (2) S. 2 berechnet.

Die beim Auswerten der Messungen sich ergebenden End- und Zwischenwerte sind aus Tabelle 3 (S. 33) ersichtlich.

Der Wert für das gemeinsame Endvolumen V_x neben der Angabe des betreffenden Gases stellt ebenso wie die Zahlen in Spalte 3 (Tab. 1) die Höhe des Zylinders dar, der bei der

Bohrung des Meßzylinders zu diesem Bezugsvolumen gehört. Dem Anfangsvolumen entsprach analog bei allen Versuchen eine Zylinderhöhe von 260 mm. In Spalte 1 sind die bei der Umrechnung auf V_x sich ergebenden Endtemperaturen eingetragen. Der Mittelwert dieser Temperaturen ist sowohl für die schnellen als auch für die langsamen Kompressionen in der nächsten Spalte angegeben. Dann folgen die Mittelwerte z_1 und z_2 der aus den a- und b-Werten (Tabelle 1) mit Hilfe der Schwingungsdauer des Kontaktmetronoms von 0,448 sec berechneten einzelnen Kompressionszeiten. Aus diesen und dem mittleren Kolbenhub ergaben sich die durchschnittlichen Kolbengeschwindigkeiten c_1 und c_2. Das Verhältnis der Temperaturverluste $\frac{T_{extrap} - T_{1xm}}{T_{extrap} - T_{2xm}}$ bei langsamer und schneller Kompression ließ sich dann in der oben angegebenen Weise aus der Gleichung:

$$\frac{b}{a} = \frac{T_{extrap.} - T_{1xm}}{T_{extrap} - T_{2xm}} = \frac{Z_1 \cdot (1 + x\, c_1)}{Z_2 \cdot (1 + x\, c_1)} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

berechnen.

Die Differenz $T_{1xm} - T_{2xm}$ zwischen den Endtemperaturen bei schneller und langsamer Kompression ist demnach im Verhältnis: $\frac{1}{\frac{b}{a} - 1}$ zu erhöhen und zu der Temperatur T_x der schnellen Versuche zu addieren, um die gesuchte extrapolierte Temperatur bei der Kompressionszeit 0 zu erhalten. Der Faktor $f = \frac{1}{\frac{b}{a} - 1}$ ist in Kolonne 4 angegeben. Kolonne 6 enthält die Gesamtbeträge der Strahlungskorrektionen $\triangle T_s$ und der infolge der Wärmeabgabe an die Meßdraht-Zuführungsdrähte erforderlichen Erhöhungen $\triangle T_2$ der extrapolierten Endtemperatur-Werte der Spalte 5. Dann folgen die unter Vernachlässigung der Abweichungen vom idealen Gaszustand nach Formel (2) aus V_x und den mit den erforderlichen Korrektionen versehenen Endtemperaturen berechneten Werte von C_v. Es wäre nicht streng richtig, die extrapolierte Temperatur als die obere Grenze für C_{v_m} einzusetzen; denn die Extrapolation dient ja nur zur Korrektion von Meßergebnissen, bei denen C_v im

[1]) Refrig. Eng. 10, 145, 1923.

Mittel nur bis zur Temperatur T_{1x} bezw. T_{2x} bestimmt worden ist. Mit belanglosen Ungenauigkeiten ist daher als obere Grenze nicht die extrapolierte, sondern die Mitteltemperatur derjenigen an und für sich relativ nahe zusammenliegenden Endtemperaturen einzusetzen, auf welche sich die Extrapolation stützt.

An den Werten für C_v sind nun noch verschiedene Korrektionen anzubringen, da die spec. Wärme innerhalb des gemessenen Temperaturintervalls ansteigt und vom Druck beeinflußt wird und da ferner die Gleichung (2) nur für ideale Gase strenge Gültigkeit besitzt.

Ein nennenswerter Einfluß auf das Resultat kommt allerdings nur bei den mehr als 2-atomigen Gasen in Betracht, sodaß die Korrektionen auf diese beschränkt wurden.

Für die Druckabhängigkeit der spec. Wärme wurde der Daniel-Berthelot'sche Ausdruck verwendet:

$$C_v = C_{vo} + \frac{27\ \mathfrak{P} \cdot R}{32\ \mathfrak{T}^3}$$

Hierbei ergibt sich innerhalb der vorkommenden Temperaturgrenzen eine fast lineare Abhängigkeit zwischen dem Druck und dem Korrektionsglied, sofern man bei dem jeweiligen Druck $\mathfrak{P} = \frac{p}{p_k}$ die bei der adiabatischen Kompression erreichte Temperatur $\mathfrak{T} = \frac{T}{T_k}$ einsetzt. Er rührt dies daher, daß der Exponent mit dem T bei adiabatischer Kompression gegenüber p wächst mit 3 multipliziert, entsprechend $\mathfrak{T}^3$, sich soweit der 1 nähert, daß die Abweichung von der Linearität bei vorliegenden Verhältnissen unbedeutend wird.

Für die Temperaturveränderlichkeit der spec. Wärme wurde der Anstieg der Schwingungswärme nach der Planck-Einsteinschen Formel zu Grunde gelegt, soweit die entsprechenden Θ-Werte bekannt sind.

Bei Kohlensäure wurde nach einer von Eucken[1] zuerst ausgesprochenen Vermutung eine völlig gestreckte Molekel angenommen mit einem:

$$C_s{}^{2)} = 2\varphi\left(\frac{960}{T}\right) + \varphi\left(\frac{1750}{T}\right) + \varphi\left(\frac{3287}{T}\right) \quad \ldots\ldots\ 1$$

1) Z. f. Ph. u. Ch. 100, 159 (1922).
2) Eucken. Z. f. Ph. 37. 720 (1926.)

N_2O ist nach einer ebenfalls auf der Annahme einer gestreckten Molekel aufgestellten Formel:

$$C_s^{1)} = 2\varphi\left(\frac{840}{T}\right) + \varphi\left(\frac{1920}{T}\right) + \varphi\left(\frac{3200}{T}\right) \quad \ldots \quad \text{II}$$

berechnet worden.

Der Temperaturanstieg des NH_3 läßt sich mit vorhandenen Messungen gut durch den Ausdruck darstellen:

$$C_s^{2)} = 3\varphi_L\left(\frac{2900}{T}\right) + 3\varphi\left(\frac{5000}{T}\right) \ldots\ldots\ldots\ldots \text{III}$$

wo φ_L die Nernst-Lindemannsche Formel bedeutet.

Um die Rechnung nicht zu sehr zu komplizieren, wurden 2 entfernt liegende Werte für C_s berechnet und im übrigen auch hier mit einem linearen Anstieg gerechnet, sodaß sich C_v in der Form darstellen läßt:

$C_{v_m} = C_{v_o} + \beta\,(T - T_0)$ wobei $\beta = \beta_1 + \beta_2$ die Zunahme der spec. Wärme pro Grad infolge der Temperatur- und Druckabhängigkeit bedeutet.

Die Abweichungen vom idealen Gasgesetz wurden in folgender Weise berücksichtigt unter Verwendung der Daniel-Berthelot'schen Zustandsgleichung:

$$p \cdot v = RT + B \cdot p \text{ wobei } B = \frac{RT}{p_k}\left(\frac{0{,}423}{\mathfrak{T}^2} - 0{,}0705\right)$$

Im allgemeinen Fall gilt:

$$C_{v_m} = \left(1 + \beta'\,(T - T_0)\right) = - \cdot T\frac{d\,v}{d\,T}\left(\frac{\delta\,p}{\delta\,T}\right)_v \text{ wobei } \beta' = \frac{\beta}{C_{v_m}}$$

Hieraus ergibt sich mit: $\left(\frac{\delta\,p}{\delta\,T}\right)_v = \frac{R}{v - B} - \frac{T\,R}{(v-B)^2}\frac{d\,B}{d\,T}$

und: $\frac{d\,B}{d\,T} = -\frac{B}{T} - 0{,}141\,\frac{R}{p_k}$

$$C_{v_m} = -\frac{RT}{v-B}\cdot\frac{d\,v}{d\,T}\left(1 + \frac{B}{v-B}\,(1 + 0{,}141\,\frac{RT}{p_k\,B})\right)\cdot\frac{1}{1 - \beta'^1\,(T - T_0)}$$

---

1) Eucken u. Donath. Z. f. Ph.-Ch. 124, 200 (1926).
2) Eucken u. Fried. Z. f. Ch. 29, 39 (1924).

Setzt man die kleine Größe $\frac{B}{v} = \varepsilon$ so wird:

$$-C_{v_m}\left(1+\beta'(T-T_0)\right)\cdot\frac{v}{RT}\cdot\frac{dT}{dv} = \frac{1+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\left(1+0{,}141\cdot\frac{RT}{p_k B}\right)}{1-\varepsilon}$$

Die rechte Seite ist im idealen Falle gleich 1. Im allgemeinen Fall werden nur die Größen 1. Ordnung berücksichtigt, sodaß sich ergibt:

$$\frac{1+\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\left(1+0.141\,\frac{RT}{p_k B}\right)}{1-\varepsilon} = 1+\frac{R}{v\cdot p_k}\cdot\frac{0{,}423\,T_k^2}{T} +$$

$$\frac{R^2}{p_k{}^2}\left(\frac{3\cdot(0{,}423\,T_k{}^2)^2}{v^2\,T^2}-\frac{2\cdot 0{,}423\cdot 0{,}0705-T_k{}^2}{v^2}-\frac{0{,}0705^2\cdot T^2}{v^2}\right)+\cdots$$

$$= 1+\eta_1(v,T)+\eta_2(v,T)+\cdots$$

Die Integretion ergibt ohne Berücksichtigung der η:

$$V=V_0\,e^{-\left[\lambda\,\ln\frac{T}{T_0}+\bar{\beta}(T-T_0)\right]} \qquad \lambda=\frac{C_{vm}}{R}(1-\beta'T_0)$$

$$\bar{\beta}=\frac{C_{vm}}{R}\cdot\beta'$$

Im allgemeinen Fall wird:

$$V = V_0\,e^{-\left[\lambda\cdot\ln\frac{T}{T_0}+\bar{\beta}(T-T_0)\right]}\cdot g(T)\cdot$$

$g(T)$ als Temperaturfunktion gesucht.

Geht man dieselben Schritte rückwärts, so erhält man durch Logarithmieren und Differentiieren:

$$\frac{g'(T)}{g(T)} = -\frac{1}{v}\frac{dv}{dT}\cdot\eta(v,T),\ \text{wo}\ \eta=\eta_1+\eta_2{}'+\cdots$$

Setzt man obigen Wert: $V=V_0\,e^{-\left[\lambda\ln\frac{T}{T_0}+\bar{\beta}(T-T_0)\right]}$

in die Temperaturfunktion ein, so folgt schließlich:

$$\frac{g'}{g} = h\cdot\frac{1+\bar{\beta}(T-T_0)}{T}\cdot\eta(v,T)\quad \text{wo}\ h=\frac{C_{v_0}}{R}$$

Da es sich um Nährungen 1. Ordnung handelt, wird $\eta=\eta_1$

$$\frac{g'}{g} = h\cdot\frac{1+\bar{\beta}(T-T_0)}{T}\cdot\frac{c_1}{v\cdot T};\quad c_1=\frac{2\cdot 0{,}423\,T_k{}^2}{p_k}$$

Eine längere Rechnung führt schließlich nach einigen weiteren Vereinfachungen und nach Integration der Gleichung für $\frac{g'}{g}$ zu folgender Formel:

$$\ln \frac{v_1}{v_0} + h\,(1 - \beta' T_0) \ln \frac{T_1}{T_0} + h\,\beta\,(T_1 - T_0) =$$

$$h \frac{c_1}{v_0} \frac{(T_1 - T_0)}{T_0} \cdot \frac{}{1 + \beta\, T_0} \cdot (9_1 + 9_2\,(T - T_0)$$

dabei ist $9_1 = \dfrac{(1 - \beta' T_0)\ (1 - h\beta' T_0)}{(1 - \beta' T_0)\, h - 1}$

$$9_2 = \frac{\beta'(1 + h\,\beta' T_0) + h\,\beta'(1 - \beta' T_0)}{(1 - \beta\, T_0)\, h}$$

Der Index o bezieht sich auf den Anfangs-Meßpunkt. Er kann demnach bestimmt und mittels der linearen Beziehung für jeden Punkt berechnet werden. Das Korrekturglied auf der rechten Seite ist um so kleiner je größer Volumen und Temperatur und je kleiner die Spanne $T_1 - T_0$ ist, was mit den physikalischen Forderungen übereinstimmt.

Tabelle 2 zeigt die Größe der Temp.- und Druckabhängigkeit auf Grund obiger Annahmen. Die Korrektionen sind, wie aus Spalte 9 von Tabelle 3 hervorgeht, außerordentlich gering. Für SO_2 wurde auf die Durchrechnung der Korrektionen daher verzichtet, zumal keine brauchbaren Werte für Θ aus den ultraroten Banden vorliegen. Außerdem beruht das Ergebnis für SO_2 auf nur 2 Versuchen, da es unvorteilhaft erschien, die Apparatur dessen chemischen Einflüssen zu lange auszusetzen.

Tabelle 2

Gas	β_1 cal/o	β_2	$\beta = \beta_1 + \beta_2$
N_2O	0,00937	0,00015	0,00942
CO_2	0,00876	0,00028	0,00904
NH_3	0,00618	0,00020	0,00638

Durchrechnung eines Beispiels.

Der Gang der Auswertung sei zur näheren Erläuterung beispielsweise für die Messungen des Stickstoffs Nr. 11—14 durchgeführt.

Als Bezugsvolumen wird $V_x = 56{,}7$ gewählt. Die Endtemperatur $T_2 = 518^0$ des Versuchs Nr. 11 (Tab. 1) wird vom Volumen 59,3 auf das Volumen V_x umgerechnet. Es ergibt sich hierbei:

$$\ln \frac{T_{1x}}{T_0} = \ln \frac{T_2}{T_0} \cdot \frac{\ln \frac{V_0}{V_x}}{\ln \frac{V_0}{V_2}} = \ln \frac{518}{273+20} \cdot \frac{\ln \frac{260}{56{,}7}}{\ln \frac{260}{59{,}3}}$$

T_x wird hieraus gleich 532^0.

Aus den anderen in dieser Weise erhaltenen T_x-Werten ergibt sich, wie in Tab. 3, Spalte 2, angegeben, für schnelle Kompression ein mittlerer Wert von $530{,}0^0$, für langsame 522,5.

Die Kompressionszeit ist gleich der Schwingungsdauer des Metronoms 0,448 sec, verkleinert im Verhältnis $a : 1 = 14{,}8 : 128$, also $z_1 = 0{,}0519$ sec.

Aus diesem und den anderen z-Werten ergeben sich die in Spalte 3 angegebenen Mittelwerke für schnelle und langsame Kompression.

Der Hub $V_0 - V_2$ beträgt bei den schnellen Versuchen mit Stickstoff im Mittel 202 mm, was einer mittleren Kolbengeschwindigkeit von 3,93 m/sec entspricht, bei dem langsamen war er im Mittel 205 mm, dementsprechend die mittlere Geschwindigkeit 2,32 m/sec.

Das Verhältnis der Temperaturverluste ist somit nach Gleichung (5):

$$\frac{1 + 1{,}05 \cdot 2{,}32}{1 + 1{,}05 \cdot 3{,}93} \cdot \frac{885}{515} = 1{,}51$$

Die Differenz der Mitteltemperaturen bei schneller und langsamer Kompression ist im Verhältnis: 1,97 = f zu erhöhen und dieser Betrag: 1,97. 7,5 = 14,7 zu der Temperatur 530^0 zu addieren. Hierzu kommen die Korrektionen $\Delta T_s + \Delta T_2 = 0{,}68^0 + 2{,}2^0$, sodaß sich zum Volumen $V_x = 56{,}7$ eine wahre

Endtemperatur von 547,6° absolut ergibt. Nunmehr berechnet sich die spezifische Wärme C_v:

$$C_v = R \frac{\ln \frac{V_o}{V_x}}{\ln \frac{T_w}{T_o}} = R \frac{\ln \frac{260}{56,7}}{\ln \frac{547}{293}} = 4,86 \ {}^{al}/_{Mol.}$$

Bei mehratomigen Gasen ist dieser Wert noch mit den weiter oben besprochenen Korrektionen zu versehen.

Tabelle 3

Nr.	1. T_x	2. T_{x_m}	3. z_m	4. f	5. Textr.	6. $\Delta T_s + \Delta T_2$	7. C_v	8. $t_0 - t_{2m}$	9.
				Stickstoff	$V_x = 56,7.$				
11	532								
		530,0	0,0515						
12	528					0,68			
				1,97	544,7		**4,86**	20—247	
13	522					+ 2,2			
		522,5	0,0885						
14	523								
				Wasserstoff	$V_x = 48,5.$				
1	551								
2	550								
		550,7	0,0492						
3	552								
4	550					0,0			
				2,12	572,3		**4,94**	20—265	
5	542					+ 2,4			
		540,5	0,0803						
6	539								
				Sauerstoff	$V_x = 51,4.$				
7	537								
		539,0	0,0502						
8	541					0,6			
				1,94	551,6		**5,02**	19—265	
9	531					+ 2,7			
		532,5	0,0862						
10	534								

Nr.	1. T_x	2 $T_{x\,m}$	3. z_m	4 f	5. Textr.	6. $\Delta T_s + \Delta T_g$	7. C_v	8. $t_o - t_{2m}$	9
				Schwefeldioxyd		$V^x = 57{,}1$			
15	413		0,0560			0,0			
				1,85	524,1		**7,88**	18—138	
16	407		0,0936			+1,3			
				Ammoniak		$V_x = 53{,}3$			
17	437								
		436,0	0,0525						
18	435					0,0			
				1,85	443,4		**7,49**	19—161	**7,54**
19	429					+1,3			
		431,5	0,0923						
20	434								
				Kohlensäure		$V_x = 60{,}8$			
21	428								
22	431	428,5	0,0511						
23	427					0,0			
				1,87	435,0		**7,27**	20—156	**7,23**
24	423					+1,4			
		425,0	0,0900						
25	427								
26	466								
		465,5	0,0450						
27	465					0,0			
				1,54	488,8		**7,16**	20—200	
28	477					+1,7			
		475	0,0789						
29	473								
				Argon		$V_x = 90{,}9$			
30	564								
31	568								
		563,5	0,0499						
32	500						ge-		
					berechnet		geben		
33	562					0,9			
				1,86	583,0		2,98		
34	553,5					+2,9			
		553,0	0,0882						
35	552.5								

Nr.	1. T_x	2. T_{x_m}	3. z_m	4. f	5. Textr	6. $\Delta T_s + \Delta T_z$	7. C_v	8. $t_o - t_{2m}$	9.
				Luft		$V_x = 59{,}3$			
36	510								
37	513								
		510,5	0,0501						
38	507								
39	512					0,6			
				1,56	521,2		**4,99**	20—226	
40	503					+2,1			
41	504	503,0	0,0960						
42	502								
				Stickstoffoxydul		$V_x = 74{,}6$			
43	404								
		403,5	0,0562						
44	403					0,0			
				1,47	1407,9		**7,39**	20—13	**7,47**
45	401					+1,2			
46	399	400,5	0,1080						
47	402								
				Luftmessungen mit 4,5 mm langem Messdraht zur Bestimmung der Wärmeabgabe an die Zuführungsdrähte.						
48	511								
		507,6	0,0995						
49	504								
50	497					T_{x_m} **ergibt sich ca. 4° niedriger als bei Nr. 36—42**			
		498,5	0,0512						
51	500								

Die C_v-Werte liegen im allgemeinen innerhalb der Literaturangaben.

Größere Abweichungen bei Gasen, für die nur relativ wenig Versuche angeführt sind, dürften sich auf die geringe Zahl von Meßergebnissen zurückführen lassen.

Bei Kohlensäure sind zwei Meßreihen angegeben: die bis zu höheren Temperaturen ausgeführten Versuche Nr. 26—29 entstammen einer früheren Versuchsreihe und können relativ

zu den übrigen Messungen mit systematischem Fehlern behaftet sein. Hieraus ließe sich wohl erklären, daß C_v gegenüber den Ergebnissen der bis zu tieferen Temperaturen reichenden Messungen Nr. 21—25 nicht ansteigt.

Eine Gegenüberstellung der Versuchswerte mit den Ergebnissen anderer Autoren ist in Tabelle 4 gegeben:

Tabelle 4

Beobachter	Jahr	H_2		O_2		N_2		Luft	
		t	C_v	t	C_v	t	C_v	t	C_v
Trautz & Großkinsky	1922	20	4.83	—	—	—	—	—	—
Crofts	1915	15-689	5,00	—	—	15-702	4,8	—	—
Piet	1909	0-2500	5,82	0-2100	5,84	0-2500	6,02	—	—
Lummer & Pringshein	1898	16,5	4,868	15	5,022	—	—	14	4,959
Partington & Schilling	1923	—	—	16,5	5,049	16,7	4,928	—	—
Scheel & Heuse	1919	1,60	4,875	20	4,989	20	4,989	20	4,972
v. Lüde	0926	20-265	4,94	19-265	5,02	20-247	4,86	20-226	4,99

Beobachter	Jahr	CO_2		SO_2		NH_3		N_2O	
		t	C_v	t	SO_2	t	C_v	t	C_v
Trautz & Hebbel	1924	14	6,87						
Pier	1909	0-2100	10,47	0-2000	10,4				
Voller		18	6,56			18	6,64		
Partington & Schilling	1923	15	6,85	13,2	7,34	14,5	6,711	12,2	6,761
Scheel & Heuse	1919	20	6.760					20	7,20
Holborn & Henning	1907	0—200	7,48						
Osborn, Stimson									
Sligh & Cragoe	1924					90	6,96		
v. Lüde	1926	91	7,27	18-138	7,88	96	7,54	79	7,47

Bei einer Ablesegenauigkeit der Kolbenendstellung auf 0,2 mm ist das Volumenverhältnis bis auf ca. 0,3% genau. Die Fehler der auf Grund der Versuche extrapolierten Endtemperaturen dürften 1% nicht übersteigen. Nimmt man hierzu einen systematischen Aichfehler von 0,2% an, so kann man die Ergebnisse auf 1,5% genau schätzen. Bei größerer Versuchs-

zahl liegt das Ergebnis infolge der Verringerung des mittleren Fehlers somit sicherlich noch näher an den richtigen Wert.

VII. Allgemeine Betrachtungen über das Ergebnis der Arbeit.

Die oberen Grenzen für die erhaltenen C_v-Werte sind — insbesondere bei den 3 und mehratomigen Gasen — relativ niedrig. Die Ausbeute der Ergebnisse für die anfangs angedeuteten theoretischen Fragen ist daher vorläufig gering; sie liegt mehr auf methodologischem Gebiet.

Für die in Betracht kommenden Gase ist in Tabelle 5 eine Gegenüberstellung zwischen den theoretischen Werten nach Formel I—III und den von mir und andern Forschern erhaltenen C_s-Werten vorgenommen worden; bei den eigenen Ergebnissen ist jeweils die Mitteltemperatur der Versuche verwendet worden.

Tabelle 5

Beobachter	Jahr	T	$C_{s\,gem}$	$C_{s\,ber}$
		N_2O		
Donath	1926	147	0,06	0,43
Heuse	1919	203	1,18	1,13
		243	1,69	1,64
		293	2,10	[2,10]
Reguault	1862	289—480	2,99	3,01
Partington u. Schilling	1923	285	1,80	2,02
v. Lüde	1926	351	2.51	2,71
		CO_2		
Donath	1926	155	0,06	0,33
Heuse	1919	197	0,87	0,76
Lummer u. Pringshein	1868	284,5	1,825	1,85
Trautz u. Hebbel	1908	287,5	1,96	1,88
Swann	1910	293	1,94	1,94
		323	2,25	2,29
		374	2,79	2,79
v. Lüde	1926	364	2.31	2,69

Beobachter	NH_3			
	Jahr	T	C_{sgem}	C_{sber}
Osborne, Stimson Sligt und Cragoe	1923	243	0,26	0,27
		303	0,58	0,60
		343	0,85	0,85
		423	1,45	1,38
Dlaber	1914	582	2,35	2,44
		695	3,05	3,16
		796	3,91	3,83
v. Lüde	1926	369	1,59	0,97

Bei N_2O ist die Uebereinstimmung mit dem auf nur wenig Messungen beruhenden theoretischen Wert nicht schlecht, während sich für Kohlensäure und Ammoniak größere Abweichungen von C_{sber} ergeben, die sich aber wohl aus der relativ geringen Zahl der aus der letzten Versuchsreihe verwerteten Einzelmessungen erklären lassen.

Eine Schwäche der Methode bezüglich der Genauigkeit des C_v-Wertes liegt gegenüber den meisten anderen darin, daß die Druckabhängigkeit von C_v insbesondere bei einigen 3 und mehratomigen Gasen bei höheren Drucken mitunter größere Korrekturen bedingt, die eine genaue Kenntnis der Konstanten der betreffenden Zustandsgleichungen voraussetzen.

Den unkorrigierten C_v-Werten dürfte eine praktische Bedeutung insofern zukommen, als man sie zur Beurteilung der Verhältnisse in Kolbenmaschinen direkt in allen den häufig vorkommenden Fällen verwerten kann, in denen sich das im Zylinder befindliche Gas bei äußerster Kolbenstellung in demselben Zustand wie bei den Kompressionsversuchen, d. h. in diesem Falle in der Nähe der Zimmertemperatur und des Atmosphärendrucks befindet. Eine Ausdehnung der Versuche auf die in der Technik häufig verwendeten Gase dürfte daher für den Kompressor- und Verbrennungsmaschinenbau von Bedeutung sein.

Die Lösung der Frage, wie sich die hier ausgearbeitete Methode für die in Aussicht genommenen höheren Tempera-

turen verwerten läßt, liegt offenbar in einer Vergrößerung des Kompressionsverhältnisses und Erhöhung der Anfangstemperatur.

Da die Temperaturabfallkurve bei Festhalten des Kolbens in der Endstellung sich zur Extrapolation als unbrauchbar herausgestellt hat, ist man auf eine genaue Registrierung des Temperaturanstiegs angewiesen. Eine Vergrößerung des Kompressionsverhältnisses muß daher, um eine zu schnelle Kompression bezw. einen zu schnellen Temperaturanstieg zu vermeiden, mit einer Vergrößerung der Kolbengewichte oder der Gesamtlänge des Zylinders Hand in Hand gehen. Günstiger liegen die Verhältnisse, wenn man nicht auf die Verwendung von Preßluft angewiesen ist, und die Kompression etwa vermittels eines Kurbelmechanismusses ausführt, weil hier jede beliebige Kompressionszeit leicht zu erzielen ist.

Die Erhöhung der Anfangstemperatur durch Vorheizen des Zylinders erscheint besonders empfehlenswert, da hierdurch keine wesentliche Verringerung der Meßgenauigkeit eintreten dürfte, wohl aber bei demselben Kompressionsverhältnis die Endtemperatur bedeutend wächst, da diese der absoluten Anfangstemperatur proportional ist. In meßtechnischer Hinsicht erhebt sich die Frage nach einem auch bei höheren Temperaturen zähen Dichtungsschmiermittel mit niedrigem Dampfdruck, die bis 100° C jedoch praktisch keine Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Eine Steigerung des Kompressionsverhältnisses auf 8 : 1 und der Anfangstemperatur auf 100° C erscheint durchführbar und würde zu mittleren C_v-Werten führen, deren obere Temperaturgrenzen bei 2 atomigen — bezw. 3 und mehratomigen Gasen in der Nähe von 600 — bezw. 400° C liegen.

VIII. Zusammenfassung.

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme von Gasen bei Temperaturen bis 1000° C erfordert aus theoretischen Gründen eine Nachprüfung. Dies soll nach einer hier neuausgearbeiteten Methode geschehen, die durch Messung der Volumen- und Temperaturänderung von Gasen bei adiabatischer Kom-

pression auf direktem Wege die Berechnung von C^v bei Temperaturen von einigen 100° C gestattet.

Die Apparatur und die experimentelle Entwickelung der Methode auf Grund der anfänglichen Versuche wird beschrieben.

Die nach der ausgearbeiteten Methode bei einer endgültigen Versuchsreihe für H_2, O_2, Luft, CO_2, SO_2, N_2O und NH_3 erhaltenen Meßergebnisse werden angegeben und eine angenäherte Genauigkeitsbetrachtung wird angestellt.

Eine kritische Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Methode ergibt, daß bei relativ großer prinzipiell erreichbarer Meßgenauigkeit die Druckabhängigkeit von C_v die Genauigkeit des Endwertes bei einigen Gasen mangels genauer Kenntnis der charakteristischen Konstanten der Zustandsgleichung ungünstig beeinflussen kann. Eine Erweiterung der Messungen auf Endtemperaturen von 600 bezw. 400° C für 2 bezw. 3 und mehr atomige Gase scheint meßtechnisch erfolgreich durchführbar zu sein.

Hiermit möchte ich mir gestatten, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Eucken, für die wertvollen Ratschläge und das Wohlwollen, welches er mir bei der Ausführung der Arbeit stets entgegengebracht hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.